

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-300800

(43)Date of publication of application : 21.10.2003

(51)Int.Cl.

C30B 29/38
C30B 25/04
H01L 21/205
H01S 5/323

(21)Application number : 2003-109345

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 22.06.1999

(72)Inventor : USUI AKIRA
MATSUMOTO YOSHINARI
SAKAI AKIRA
SUNAKAWA HARUO
MIZUTA MASASHI

(30)Priority

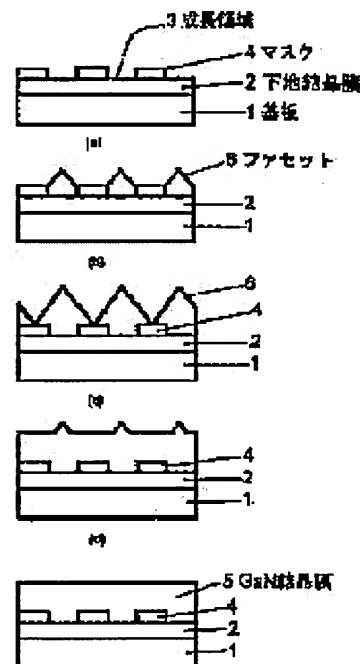
Priority number : 10291354
11122816Priority date : 30.09.1998
26.03.1999Priority country : JP
JP

(54) METHOD FOR MANUFACTURING NITRIDE SEMICONDUCTOR WAFER OF ELEMENT OF GROUP III

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a GaN crystal film which is free from strains, defects and dislocations and in which a crack hardly generates even when it is thick.

SOLUTION: Masks patterned in a striped form so as to form a plurality of growth areas are provided on a sapphire substrate. The GaN crystal film is formed by the coalescence of a GaN crystal grown from a growth area between the masks with other GaN crystals grown from growth areas neighboring through the masks and has the masks in such a state that the crystal film covers the masks. The GaN crystal film has defects that a plurality of dislocations generated along the stripe direction are arranged in the nearly normal line direction of the surface of the substrate, and in the GaN crystal film, when seen with respect to the cross section perpendicular to the stripe direction, dislocations, which have been propagated in a direction nearly parallel to the surface of the substrate, are propagated in the nearly normal line direction of the surface of the substrate at the vicinity of respective places where the crystals have coalesced on the masks.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

3

70cm以下にもなることがある。)

【0011】この反りの問題は先に述べた基板材料の種類を代えたり、AlGaInやInGaInなどの組成材料やAlNやInN等のII-III族元素化合物半導体をGaInに代えてエピタキシャル成長しても程度の差こそあれ事情が変わることはない。そこで以下ではサファイアを基板材料としてGaInをエピタキシャル成長した場合を例にとりて説明する。

【0012】ウェーハへの反りが深刻な場合、例えば、後の素子形成におけるリソングラフ技術の適用において問題が生じる。反りの大きな場合には製造プロセスにおける少くなくともリソングラフの適用に先だってウェーハを細分化する必要がある。例えば、5mm角程度に細分化してからリソングラフ技術を用いて電流注入用のストライプレーザ用の窓等を形成することが必要になる。

【0013】さて、ウルツ鉱型結晶構造を有するII-III族元素化合物半導体の応用の一つには先に述べたように青色系の光デバイスがある。特に高密度記録の書き込み、読み出しが可能な青色レーザを光源としたデジタルビデオディスプレイ(DVD)への期待は大きい。このよう半導体レーザのサブマイクロ共振器は一般に材料によって形成される。例えばサファイア基板の上にGaInエピタキシャル層を形成し、その上に基板をV族元素としたII-III族元素化合物半導体でレーザ用ダブルベアロ(DH)構造をエピタキシャル法で形成し、前記リソングラフ技術における問題を克服してストライプ構造を形成できたことしよう。その後のプロセスとしては電極等を形成するわけであるが、最終的には一般に時間によってサブマイクロ共振器を形成しなければならぬ。

【0014】しかし、GaInエピタキシャル層とサファイア基板との界面のズレが大きい場合、サファイア基板が存在したままではきれいな劈開を行うことは非常に困難である。そこで劈開に失敗して、サファイア基板を研削等で除去することが必要となる。すなわち、リソングラフ技術上の問題から小面積に切り刻んだウェーハの裏面サファイアを研削するという煩雑なプロセスが伴うことになる。

【0015】また、たとえサファイア基板を残したまま劈開が可能であったとしても絶縁物であるサファイア基板101が裏面に存在するのでそのままでは裏面に電極が形成できないため、DH構造の表面から部分的に掘り込んでところ(電極形成層106)に電極102を形成するというプロセスも必要となる。すなわち、図15(a)(ファブリカシヨン共振器断面から見たレーザ構造の断面図)に示すように裏面電極に代わる電極102を形成する必要がある。なお、104は酸化亜鉛膜、105はレーザ光出力領域である。一方、サファイア基板101が取り除かれていない図15(b)のように裏面の電極103に方向して裏面に電極102を配置することができ。

3

N結晶膜に関する。

【0022】また本発明は、GaIn結晶膜中の転位の50%未満がGaIn結晶のc面に平行な変位ベクトルを持つ転位であることを特徴とするGaIn結晶膜に関する。

【0025】また本発明は、GaIn結晶膜中の転位の50%以上がGaIn結晶のc面に対して斜めに傾いた方向の変位ベクトルを持つ転位であり、GaIn結晶膜中の転位の50%未満がGaIn結晶のc面に平行な変位ベクトルを持つ転位であることを特徴とするGaIn結晶膜に関する。

【0026】また本発明は、ウルツ鉱型結晶構造におけるc面に対して斜めに傾いた変位ベクトルを持つ転位が、同じ層領域中の転位の50%以上である層領域を有することを特徴とするII-III族元素化合物半導体ウェーハに関する。

【0027】また本発明は、ウルツ鉱型結晶構造におけるc面に平行な変位ベクトルを持つ転位が、同じ層領域中の転位の50%未満である層領域を有することを特徴とするII-III族元素化合物半導体ウェーハに関する。

【0028】また本発明は、ウルツ鉱型結晶構造におけるc面に対して斜めに傾いた変位ベクトルを持つ転位が、同じ層領域中の転位の50%以上であり、該c面に平行な変位ベクトルを持つ転位が50%未満である層領域を有することを特徴とするII-III族元素化合物半導体ウェーハに関する。

【0029】また本発明は、ウルツ鉱型結晶構造におけるc面に対して斜めに傾いた変位ベクトルを持つ転位が、同じ層領域中の転位の60%以上である層領域を有することを特徴とするII-III族元素化合物半導体ウェーハに関する。

【0030】また本発明は、ウルツ鉱型結晶構造におけるc面に平行な変位ベクトルを持つ転位が、同じ層領域中の転位の40%未満である層領域を有することを特徴とするII-III族元素化合物半導体ウェーハに関する。

【0031】また本発明は、ウルツ鉱型結晶構造におけるc面に対して斜めに傾いた変位ベクトルを持つ転位が、同じ層領域中の転位の60%以上であり、該c面に平行な変位ベクトルを持つ転位が40%未満である層領域を有することを特徴とするII-III族元素化合物半導体ウェーハに関する。

【0032】また本発明は、ウルツ鉱型結晶構造におけるc面に対して斜めに傾いた変位ベクトルを持つ転位が、同じ層領域中の転位の70%以上である層領域を有することを特徴とするII-III族元素化合物半導体ウェーハに関する。

【0033】また本発明は、ウルツ鉱型結晶構造におけるc面に平行な変位ベクトルを持つ転位が、同じ層領域中の転位の30%未満である層領域を有することを特徴とするII-III族元素化合物半導体ウェーハに関する。

【0034】また本発明は、ウルツ鉱型結晶構造における

るc面に対して斜めに傾いた変位ベクトルを持つ転位が、同じ層領域中の転位の70%以上であり、該c面に平行な変位ベクトルを持つ転位が30%未満である層領域を有することを特徴とするII-III族元素化合物半導体ウェーハに関する。

【0035】また本発明は、前記層領域を有する結晶膜は、異種基板上に成長された結晶膜であって、該異種基板上に複数の成長領域が形成するようにストライプ状にパターンニングされたマスクを介して露出成長領域から成長した結晶が該マスクを介して露出成長領域から成長した結晶と合体して該マスクを覆って成る結晶膜である上記本発明のII-III族元素化合物半導体ウェーハに関する。

【0036】また本発明は、成長させる結晶とは異なる材料からなる異種基板上に複数の成長領域を形成するようにストライプ状にパターンニングされたマスクを形成する工程、該マスクの裏面の清浄化処理を行う工程、該成長領域からファセット構造を形成しながら結晶成長させ、該マスクを介して露出成長領域から成長した結晶と合体して該マスクを覆い、さらに該ファセット構造を埋め込んで表面を平坦化するようエピタキシャル成長する工程を有することを特徴とするII-III族元素化合物半導体ウェーハの製造方法に関する。

【0037】また本発明は、上記II-III族元素化合物半導体ウェーハを用いて作製された半導体装置に関する。

【0038】
【発明の実施の形態】<GaIn結晶膜の成長方法>本発明のGaIn結晶膜の成長方法の一実施形態について図面を参照して説明する。

【0039】初めに、サファイア基板1上にGaInを含む下地結晶膜2を成長し、その表面上にフォトリソグラフィ法とウェットエッチング法を用いてストライプ状のマスク4を形成し、成長領域3を形成する(図1(a))。

【0040】マスク4は基板1上に直接形成してもよいが、下地結晶膜2の形成により予め転位密度をある程度低減することができ、後形成するGaIn結晶膜5の転位構造をより効果的に制御できるため、この下地結晶膜2は形成することが好ましい。このような下地結晶膜の材料としては、GaIn、AlIn、AlGaIn、InGaIn、InGaIn(0<X<1)などのII-III族元素化合物が好ましい。なお、前記下地結晶膜の組成は必ずしも後にその上に形成するエピタキシャル層の組成と同じである必要はなく、場合によってはII-III族元素化合物に限る必要もないが、上記エピタキシャル層と同じ結晶系でウルツ鉱型結晶構造を有する材料が好ましい。このように下地結晶膜の厚さは0.5μm〜2.0μmが好ましい。薄すぎると十分な効果を得られず、厚すぎるとクラックが発生しやすくなる。

【0041】このよう下地結晶膜は、基板側から低減

所望の厚さに成長した後、少なくともサファイア基板等の異質基板を除去することで、好ましくは異質基板とマスクとGaN結晶膜の一部を除去することで、結晶欠陥の少ないGaN結晶膜が得られ、これを基板として用いることで半導体レーザ等の素子を形成する上でさらに様々な利点が得られる。

【0066】例えば、半導体発光素子の製造にGaN結晶膜の基板を用いた場合は、サファイア基板等の絶縁性の異質基板を用いた場合に問題となっていた半導体発光素子における基板表面への電極形成が可能になる。

【0067】さらに、GaN結晶膜からなる基板(GaN結晶膜基板)上に形成する半導体発光素子がGaN結晶膜を含む半導体レーザの場合は、GaN結晶膜基板と半導体レーザの積層構造との界面が同じであるため、界面による共振ミラーの作製が可能となる。

【0068】なお、上記では、GaN結晶膜基板を用いて素子を作製した場合の利点について説明したが、サファイア基板等の異質基板の上に、前述の選択成長方法により所望の厚さのGaN結晶膜を形成した後半導体素子構造を順次作製し、その後、この異質基板を除去することによっても、基板表面への電極形成と、界面による共振ミラーの形成が可能であることは言うまでもない。

【0069】サファイア基板等の異質基板上へのGaN結晶膜形成時の膜厚としては、20 μm 以上1mmが好ましく、80 μm ～500 μm がより好ましい。

【0070】また、GaN結晶膜上に素子構造を形成する場合にも、結晶成長する側のGaN結晶膜の面積だけでなく、異質基板付きGaN結晶膜の異質基板の面積等を削減した例、すなわちGaN結晶膜の異質基板の面積を利用して素子構造を形成してもよい。この場合に、異質基板とともに除去するGaN結晶膜の厚さは300 μm 以下が好ましく、5～150 μm がより望ましい。

【0071】このようなGaN結晶膜を素子基板として用いることにより、形成される半導体素子の積層構造の結晶性を改善することができ、その結果、優れた特性を有する半導体素子を提供することができる。

【0072】また半導体発光素子に適用した場合は、サファイア基板で問題となっていた半導体発光素子における基板表面への電極形成が可能になる。

【0073】さらに半導体発光素子が半導体レーザの場合は、GaN結晶膜と界面が異なる異質基板上にレーザ構造を形成しても、界面による共振ミラーの作製が可能になる。

【0074】次に、以上のようにして作製したGaN結晶膜の結晶構造について詳細に説明する。

【0075】＜転位＞について、本発明の理解のために、GaN結晶中の転位の基本構造について説明する。GaN結晶は、六方晶単位格子から構成され、結晶中の各方位を表す指数と転位構造の関係は図2のようになる。一般に、六方晶構造を持つ結晶中には、転位によ

ってもたらされる原子間の変位ベクトルであるバーガーベクトル b として、 $\langle 11-20 \rangle / 3$ 、 $\langle 0001 \rangle$ 、 $\langle 11-23 \rangle / 3$ の3種類の転位が存在することが知られている。

【0076】ここで、 $\langle 11-20 \rangle / 3$ は図2に示した六方晶格子の c 面に平行な a 軸ベクトルと等価なベクトルで正負の符号を考慮すると8個存在し、 $\langle 0001 \rangle$ は c 軸と等価で2個存在し、 $\langle 11-23 \rangle / 3$ は c 面に対して斜めに傾いた方向であり六角錐の稜 $a+c$ と等価で12個存在する。

【0077】一本の転位に対して必ず一つのバーガーベクトル b が定義され、転位の走る方向が変化したりしてもバーガーベクトル b の方向が変わることはあり得ない。

【0078】転位のキャラクターを示す「刃状(edge)」、「螺旋(screw)」といった呼び名は、転位の走る方向に対してバーガーベクトル b がそれぞれ、垂直、平行な場合を示している。刃状と螺旋のキャラクターが混ざった場合、すなわち転位線に対してバーガーベクトル b が斜めのときは「混合(mixed)」転位と呼ぶ。

【0079】こうした規則に従えば、六方晶格子の【0001】方向(すなわち c 軸方向)に沿って走った転位は、バーガーベクトル $b = \langle 11-20 \rangle / 3$ のときは刃状転位、バーガーベクトル $b = \langle 0001 \rangle$ では螺旋転位、バーガーベクトル $b = \langle 11-23 \rangle / 3$ では混合転位であると定義付けられる。

【0080】転位の呼び方で注意すべき点は、一本の転位内で、バーガーベクトル b の方向に対して転位線方向が変化する場合である。転位は必ずしも図2に示すように真っ直ぐに走っているとは限らず、むしろ曲がっている場合が多い。ここで、極端な例として転位線が螺旋 b と平行に走る部分は刃状転位となり、バーガーベクトル b と垂直に走る部分は刃状転位となる。つまり、一本の転位の中で複数の呼び名を持つことになる。そのため、曲がった転位は、バーガーベクトル b の方向で定義しないうえにより正確である。特に、本発明のGaN結晶膜中の転位は後に示すように折れ曲がった形態をもつため、以下、本文中ではバーガーベクトル b の方向による転位の定義付けも適宜行うものとする。

【0081】なお、一般的に、サファイア基板上のGaN結晶膜は、六方晶格子の c 軸に沿って成長し、通常、膜中の転位は c 軸に沿って走っている。すなわち、転位線は膜を貫く形で存在しており、このような転位を、上記の呼び名とは別の意味、すなわち膜の厚さ方向に貫く転位の意味で「貫通転位」と呼んでいる。

【0082】＜転位ベクトルの判別方法＞次に、本発明における転位ベクトルの判別方法について説明する。本発明においては、主に透過電子顕微鏡(TEM)

により転位の観察を行った。

【0083】一般に、転位をTEMにより観察する場合、入射電子線に対してTEMサンプルを傾け、それに沿って偏光的に傾斜させた回折ビームを対称的に抽出し撮像させる手法を用いる。これは、TEMサンプル中の特定の結晶格子面によって入射電子線を回折させることに対応している。この手法には、格子面による電子線のおける転位のコントラストは、格子面による電子線の回折条件が転位近傍で局所的に異なっていることに起因している。つまり、転位近傍の格子面はその他の領域に比べて局所的に湾曲しているため、転位の存在する部分とそうでない部分では電子線のブラッグ反射条件が異なり、TEM像中では転位線の形状に対応したコントラストが出現する。

【0084】実際のGaNの結晶構造は六方晶格子を持つが、ここでは説明を簡単にするために、単純立方格子を持つ結晶構造を用いて上記原理を説明する。単純立方格子の結晶中に存在する転位の周囲の格子面の模式図を図3に示す。この場合、紙面に垂直に走る刃状転位が存在し(1の部分)、この転位は図示した方向にバーガーベクトル b を有している。

【0085】本図で注目すべき点は、バーガーベクトル b と平行な方向に法線ベクトル g を持つ格子面Aは、転位の存在によってその付近で局所的に湾曲しているが、バーガーベクトル b と垂直な方向に法線ベクトル g を持つ格子面Bは転位近傍でも湾曲していないことである。

【0086】ここで、格子面Aを用いてTEM像を撮像した場合は、上述のブラッグ反射条件が転位近傍とその他の領域で異なるために転位線のコントラストが出現する。これに対して格子面Bを用いてTEM像を撮像した場合は、転位線による格子面の湾曲が存在しないため、転位線のコントラストは出現しない。

【0087】つまり、TEM観察の際に選択された回折格子面の法線ベクトル(「回折ベクトル」と呼ぶ。) g と転位線のバーガーベクトル b が垂直である場合、すなわち、それぞれのベクトルの内積がゼロ(回折ベクトル g ・バーガーベクトル $b=0$)の場合に転位のコントラストが消失することになる。

【0088】こうした原理を逆に利用すれば、未知の転位ベクトル(刃状、螺旋、混合)を決定することができる。

【0089】図3の転位ベクトルが未知であるとして以下に転位ベクトルの決定方法を説明する。ここで示した結晶構造は単純立方格子なので、転位のバーガーベクトル b は、格子面Aに垂直な方向、格子面Bに垂直な方向、紙面に垂直な方向の3種類の内のいずれかである。【0090】まず、任意の格子面を用いてTEM観察を開始する。例えば、格子面Aで電子線を回折させると

により転位の観察を行った。

【0091】次に、同視野に対して別の格子面B(回折ベクトル g)を用いて観察を行う。コントラストは消失するが、このことから転位のバーガーベクトル b は回折ベクトル g に垂直な方向を持っていることが一義的に判明し、結果として図示したバーガーベクトル b の方向がわかる。

【0092】最終的に、この場合は、転位線方向に対してバーガーベクトル b は垂直であるため、転位が刃状転位であることがわかる。

【0093】上記の例は最も簡単な単純立方格子中の刃状転位の場合であったが、この原理は図2に示した六方晶格子やそれ以外の結晶格子中に存在するあらゆる転位にも同様に適用でき、GaN結晶中に存在する転位ベクトル b の判別方法として適用されている。

【0094】本発明のGaN結晶膜の転位構造は、前に、前記の方法に従って作製されたGaN結晶膜のTEM観察等の結果に基づいて、本発明のGaN結晶膜の転位構造を説明する。

【0095】まず、下地結晶膜のみに着目すると、ストライプ方向から見たTEM断面等価には、垂直方向に走る棒状の転位のコントラスト、即ち貫通転位が観察された。個々の転位のキャラクターを判別した結果、刃状転位が全体の70%以上で、残りの30%は混合転位であり、螺旋転位は非常に少ないことがわかった。

【0096】次に、マスク開口部の成長領域から成長したGaN結晶膜に着目すると、その転位の殆どは下地結晶膜の貫通転位を引継ぎ、両層の界面には新たに発生した転位は観察されなかった。また、この引き継がれた転位は、その多くが折れ曲がった形態をとっていた。特に、マスク近傍では、マスクを覆うように折れ曲がった転位がバリエアップしている様子が観察された。また、このような転位の折れ曲がりは上層のGaN結晶膜の約5 μm の厚さ内で生じていることが観察された。

【0097】4種類の回折ベクトル g を用いて断面の部の同一視野をTEM観察したとすると、回折ベクトル g を変化させることによって転位のコントラストが見えなかりたりする様子が観察された。この観察から、下地結晶膜の刃状転位を引き継いだバーガーベクトル b が $\langle 11-20 \rangle / 3$ の転位と、下地結晶膜の混合転位を引き継いだバーガーベクトル b が $\langle 11-23 \rangle / 3$ の転位が判別できた。

隙中の貫通転位に対しては、断面観察（傾表面に垂直な方向に沿う観察）と平面観察があるが、転位密度を計数する場合は、精度上、平面観察が望ましく、かつできるだけ広い範囲を観察することが必要である。

【0124】第二は膜表面に貫通孔が突き出した部分を化学溶剤によって選択的にエッチングし、結果的に形成された凹み（エッチピット）の数を光学顕微鏡もしくは走査型電子顕微鏡を用いて計数する方法である。この場合、上記走査型電子顕微鏡に比べて広範囲を計数対象領域にする事ができるため、統計的にばらばりの高い値を得ることができるとは思う。しかし、エッチピットと貫通孔は同一であるという点に注意が必要であり、あらかじめ化学溶剤を適切に選択し、エッチピット形成のためのエッチング条件を精密度よく決定しておかなければならぬ。

【0125】 GaN 系半導体装置の製造 GaN 系半導体装置の製造の実施形態について図1を参照して説明する。本実施の形態は、上記のようにして作製された GaN 結晶膜上に GaN 系半導体素子を作製するものである。特に、 GaN 系半導体発光素子の作製について説明する。

【0126】まず、上記のGaN結晶膜の成長方法に従って、基板1上にn型GaN結晶膜65を形成する(図11(a)及び(b))。

[0127] 次に、この型GaN結晶膜65上にGaN系半導体発光素子の形成構造を製作する。型GaN結晶膜65が形成された基板をMOCVD装置にセットし、所定の温度、ガス流量、V族元素/V族元素比で、型GaN成長膜66、型AlGaInナノ柱層67、型GaN光ガイド層68、アンダーブンプInGaInGaInとアンダーブンプInGaIn薄膜からなる多重量子井戸構造性層69、型AlGaInナノ層70、p型GaN光ガイド層71、型AlGaInラッド層72、型GaNコンタクト層73を順次形成して発光素子構造を構築する(図11(c))。

【0128】次に、発光素子構造を形成した基板を研磨機にセットし、基板1、下地絶縁層2、マスク4及びGaN結晶層の一部を研磨してn型GaN結晶層6を露出させる。露出したGaN層は保護膜の面、すなわち5a面を形成し、露出したGaN層の裏面側にはp型電極74を形成し、表面側にはp型電極75を形成する(図1(d))。

【0129】本実施の形態により以下の効果を得られる。

【0130】本発明のGa₂N結晶膜上にGa₂N系半導体素子構造を成長することにより、従来のサファイア基板を用いた成長で問題となっていたGa₂N系半導体素子構造におけるエピタキシャル成長層の結晶性が改善でき、素子特性を向上させることができる。

【0131】特にGaN系半導体発光素子の場合においては、裏面に電極を形成することができるため、従来の

ようにドライエッチング等の複雑な作製工程で電極をGaN結晶膜の表面に形成することなく素子を作製でき、極作製工程が簡略化できる。

【0132】またGaN系半導体絶縁膜がGaN系半導体絶縁膜は、結晶欠陥が少ないGaN結晶母核を形成した後に、基板、マスク等を除去することで、劈開面によりGaN系半導体レーザ構造の共振器レーザ一面を形成する。サブファイアとGaN結晶とは結晶の劈開面が異なるため、従来、サブファイア基板上に製作したレーザ構造の共振器レーザ一面を劈開面により形成することが困難であった。これに対し、本発明では結晶欠陥が少ないGaN結晶膜65を厚く成長させることができるため、サブファイア基板やマスクを除去してもGaN結晶膜上に形成したGaN系半導体レーザ構造には影響がなく、またGaN結晶膜65上のレーザ構造は劈開面により共振器レーザ一面を形成できる利点を持っているため、従来のドライエッチング等による共振器工程で共振器レーザ一面を形成したものに比べて大幅に簡略化でき歩留まりも大幅に向上できる。

【0133】なお、上記の説明では、GaN結晶膜上にGaN系半導体素子の積層構造を作製した後に基板1とマスク2とGaN結晶膜65の一部を除去したが、GaN結晶膜を形成した後にGaN系半導体素子の積層構造の一部を除去してもよい。作製してもよい。

【0134】またGaN系半導体素子としては、GaN系半導体レーザーやGaN系LED等のGaN系半導体発光素子の他にFETやHBTなどのデバイスにも適用可能である。

【0135】 $<G_a$ 結晶領域の転位のキヤラクタ化成>
前記の G_a 結晶領域の成長方法に従ってサブファイバ基板
上に成長した G_a 結晶領域において、サブファイバ基板と
マスキング層とを下部領域から除去された G_a 結晶領域は、含
有された転位の過半数が G_a 結晶の面にに対して斜め
に傾いた変位ベクトルを持つ転位（B転位）であること
から、前記の TEM により分析して確認された。これに対し
て従来の一般的な方法でサブファイバ基板上に直接成長し
た G_a 結晶領域（サブファイバ基板を除く結晶層領域）中
では、B転位の割合が30%以下であった。また、本発
明の G_a 結晶領域の上部領域（サブファイバ基板とマスキ
ング層との間に形成された結晶領域）中のA転位（G
転位のc面に平行な変位ベクトルを持つ転位）と全転位との比
を全転位に対する割合は、従来の G_a 結晶領域中のそれ
に少なくともなくなっており、本発明の結晶層の上部領域
中に含まれる転位は、ほぼB転位とA転位のみにであっ
た。

【0136】本発明のGaN結晶膜は上記の特微的な転位構造を有するため、GaN結晶膜中のB転位の割合が増大していることはA転位が低減、すなわち全転位の密度が低減していることを意味する。よって、半導体レー

が、その半導体表面の汚染の除去に好適なGaN結晶膜は、R比が1以上であるGaN結晶膜に含有されるA格位中の50%以上である。また、このGaN結晶膜中のA格位の全位相に対する割合は50%未満であることが好ましい。さらにA格位の格位密度は $1 \times 10^8 / \text{cm}^2$ 未満であることが好ましい。このGaN結晶膜中の全位相の格位密度は $2 \times 10^8 / \text{cm}^2$ 以下であることが好ましく、 $1 \times 10^7 / \text{cm}^2$ 以下であることがより好まし

【0137】また、サファイア基板とマスクを含む下層形成体除去して好適なGaN結晶膜を得るためには、サファイア基板より形状化するGaN結晶膜の厚さは、20 μm より1mmが好ましく、80 μm 〜500 μm がより好ましい。また、遷移元素とともに除去する下部領域のGaNの厚さは300 μm 以下が好ましく、5〜150 μm がより望ましい。下部結晶層が形成されている場合はサファイア基板等の上に除去する下部結晶層も除去することが好ましい。

【0138】以上は、GaNからなる結晶膜について説明したが、本発明はワルツェン型結晶構造を有するIII-V族元素窒化物半導体であれば適用可能である。GaN以外のIII族元素窒化物半導体としては、InGaN、AlInGaIn、InGaInGa、InGaInGaIn、InGaInGaInGaIn、および、ポロンと窒素からなるIII族と窒素化合物半導体の結晶構造は立方晶であることが知られている。なお、ポロンと窒素からなるIII族と窒素化合物半導体の結晶構造は立方晶であるが、III族元素窒化物半導体にポロンが含まれる場合、III族元素窒化物半導体を形成する含有量の範囲であれば本発明に適合する含有量の範囲でよい。

【013.9】 $\langle 111 \rangle$ 晶面系炭素化合物半導体ウェーハ—半導体ユーザー等の半導体製造に好適な 111 晶面系炭素化合物半導体、すなわち 111 晶面系炭素化合物半導体ウェーハ、半導体、ウツズ型製品製造における $\langle 111 \rangle$ 面に対する傾角は、ウツズ型製品中の転位の 50% 以上である（B転位）が、同じ領域中の転位の 50% 以上である（B転位）を有する。この領域中の全転位に対するB転位の割合は、 60% 以上が好ましく、 70% 以上がより好ましい。さらに $70\% \sim 90\%$ の範囲にあることが好ましい。本発明においては、層間域中の転位が最も低減された理想的な状態はB転位以外の転位（特にA転位）の転位を完全に抑えた状態であるため、B転位の割合の最も好ましい値は 100% であり、これがB転位の割合の上限でもある。

[0140] また、半導体レーザ等の半導体装置に好適な、111底面基面方位の半導体ウェーハは、ワルツ型結晶の品質特性における、 c 面上に互行な変位ベクトルを有する変位領域中の方位の30%未満である。変位領域中の方位の30%未満であるウェーハは、密着層の全変位域に対する a 方位の方位角の割合は、40%未満が好ましく、30%未満がより好ましい。さらに30%・10%の範囲にある方位が好ましく、さらに30%・10%の範囲に方位が最も低減されている。本発明においては、層間結晶の方位角が最も低減されている半導体装置は、方位角111底面方位の方位角を完全に抑制する。

えた状態であり、特にA転位の発生を完全に抑えた状態が好ましい。

【0141】また、半導体レーザ等の半導体装置に好適なII-III族元素窒化物半導体ウェーハは、ワルツ型結晶構造におけるc面に対して斜めに傾いた変位ベクトルを持つ転位(B転位)が、同じ層領域中の転位の50%以上であり、該c面に平行な変位ベクトルを持つ転位(A転位)が50%未満である層領域を有することが好ましく、さらにB転位が70%以上でA転位が30%未満であることがより好ましい。

【0142】本発明のII-III族元素窒化物半導体ウェーハ中の全転位密度は、結晶質の向上の上で低ければ低いほど良いが、実際には、マスク上で膜形成に成長(選択的成長)成長(ELO成長)する前のGa-N結晶領域や下地結晶、基板中に存在する転位密度や、ELO成長後に存在する全転位中のA転位の存在比率にも依存するため、 $2 \times 10^8 / \text{cm}^2$ 以下が好ましく、 $1 \times 10^8 / \text{cm}^2$ 以下がより好ましく、 $5 \times 10^7 / \text{cm}^2$ 以下がさらに好ましい。

【0143】なお、B転位の存在比率はA転位が減少した分だけ増加することになるため、高ければ良い良いが、ELO成長前のGa-N結晶領域や下地結晶、基板中に存在する全転位に対するA転位の存在比率や、膜形成後に結晶成長を比較的高く成長した場合に生ずる転位向上の再反転機構等にも影響を受ける。

【0144】また、上記本発明のII-III族元素窒化物半導体ウェーハにおいては、ワルツ型結晶構造における転位密度が、c軸の一方に傾いてほぼ等量に減少している層領域を有することが好ましい。

【0145】A転位とB転位の転位キャリアラクトラ組成を持つ層領域を有する本発明のII-III族元素窒化物半導体ウェーハとしては以下の形態が挙げられる。

(a) 結晶成長に用いた異種基板を一面に有するII-III族元素窒化物半導体結晶膜。

(b) 結晶成長に用いた異種基板が少なくとも除去されたII-III族元素窒化物半導体結晶膜。

(c) 結晶成長に用いた異種基板を一面に有し、他の面にさらに結晶膜が形成されたII-III族元素窒化物半導体結晶膜。

(d) 結晶成長に用いた異種基板が少なくとも除去された上記(c)のII-III族元素窒化物半導体結晶膜。

【0146】なお、形態(b)において、結晶成長に用いた異種基板とともにマスクを含む異種基板側の結晶の下層領域を除去することにより、結晶膜の全領域が、A転位とB転位の転位キャリアラクトラ組成を持つ層領域である結晶膜を得ることができる。

【0147】また、形態(d)において、結晶成長に用いた異種基板とともにマスクを含む異種基板側の結晶の下層領域を除去することにより、II-III族元素窒化物半

導体結晶膜の層領域が、A転位とB転位の転位キャリアラクトラ組成を持つ層領域である結晶膜を得ることができ

る。

【0148】異種基板としては、サファイア基板が最も好ましいが、Si基板、ZnO基板、SiC基板、LiGaO₂基板、MgAl₂O₄基板等を用いることもできる。

【0149】<マスクの表面処理による転位形成の抑制>本発明によれば、選択的成長(ELO成長)を利用してII-III族元素窒化物半導体結晶膜を形成する際、基板上のマスクの表面処理を行うことによって、II-III族元素窒化物半導体結晶膜中の転位構造を抑制することができ、この転位抑制により、上記の好ましい転位キャリアラクトラ組成を有する、全転位密度が低減された他の少ない高品質なII-III族元素窒化物半導体ウェーハを得ることができ

【0150】以下に、この転位形成の抑制のメカニズムについてGa-N結晶膜を例にとって説明する。

【0151】図12(a)は、Ga-N結晶のELO成長において、表面が平坦な結晶膜が形成される前であって、且つマスク上でフッ素を有するGa-N結晶膜が合

体する前の典型的な状態を表した、マスク上の結晶膜中に垂直な断面の断面図である。マスク上の結晶膜中の転位は図中に「I」で示すように、いずれも余剰格子面が上側に存在するようにマスクストライプ方向に沿って伝播し、図12(b)は、上記の転位の履歴を表す断面図であり、図12(a)をGa-N結晶のc軸に沿った方向から見た部分断面図である。

【0152】これらの図が示すように前述のTEMによる解析結果から、本発明によるGa-N結晶膜中の転位の形態においては、サファイア基板上でc軸方向に沿って存在していた刃状転位、すなわちGa-N結晶のc面に平行な変位ベクトルを持つ転位(A転位)が、開口部からさらに成長した領域で折れ曲がってc面内をマスクに沿って伝播している。言い換えれば、A転位のマスクストライプ方向に沿う再伝播をより促進することによって、マスク上での結晶の成長・合体時に生じやすいc軸方向への伝播、つまり膜表面へ貫通する転位を抑制することが可能になり、結果的にA転位の貫通転位密度を減少させることができる。

【0153】次に、A転位のc面内でのマスクストライプ方向に沿う再伝播をより促進するためのメカニズムを説明する。

【0154】A転位のc面内でのマスクストライプ方向に沿う再伝播は、結晶内でのマスクストライプ方向に傾く剪断応力によって決定され、その剪断応力は、ELO成長中のGa-N結晶とマスクとの界面に働く力によって引き起こされる。また、図12(a)に示すような各転位の余剰格子面が上に存在する形態は界面を圧

縮する力が働いている場合にもたらされ、その圧縮力の増大とともにA転位のマスクストライプ方向に沿う伝播がより促進される。

【0155】こうした圧縮力は、マスク材料物質やGa-N結晶の表面に働く表面張力、Ga-N結晶とマスク間の界面張力の大きさを変化させることによって制御することが可能である。

【0156】図13はマスク表面、フッ素付表面、Ga-N/マスク界面の三重点に作用する各表面(界面)張力(それぞれを γ_m 、 γ_e 、 γ_{em} とする)を表した図である。

(>0)は、フッ素付表面とGa-N/マスク界面のなす角をとすると

$$F = \gamma_{em} + \gamma_e \cos \theta - \gamma_m$$

で表される。

【0158】この式から明らかに、 γ_{em} の増加、 γ_e の増加、 γ_m の減少とともに圧縮力Fの値は大きくなる。

【0159】F値、すなわち圧縮力を増大させる方法の一例は、マスクの表面処理によって γ_m の低下を図ることである。それにより、ELO成長の際の結晶膜中に働く結晶内剪断応力が増大し、A転位のマスクストライプ方向に沿う再伝播が促進されることになる。

【0160】転位がフッ素付表面に突き出しているとき、その転位はELO成長が進行してフッ素付が合した時に再度c軸方向へ伝播する可能性を持つ。このような転位は会合後のGa-N結晶膜の成長とともに表面へ伝播する性質を持つため、膜表面への貫通転位密度を増加させてしまう。

【0161】そこで、マスクの表面処理を行う本発明によれば、フッ素付が会合する前のマスク上結晶膜におけるA転位の多くは、上記メカニズムによってマスク上のストライプ方向に沿って存在するため、フッ素付表面に突き出する転位の数は格段に少なくなる。そのため、フッ素付がマスク上で会合したときにc軸方向へと伝播する転位の数が低減され、その結果、A転位の貫通転位密度を低減させることができる。

【0162】一方、Ga-N結晶のc面に対して斜めに傾いた変位ベクトルを持ち、且つc面内に存在するB転位は、たとえ上記の剪断応力が結晶内に生じたとしてもA転位のような挙動は示さない。これはマスク上結晶領域のB転位の変位ベクトルが、転位が容易に移動することのできる滑り面上に存在しないためである。したがって、B転位は、A転位に比べて転位終端がフッ素付表面に突き出ると、B転位は会合部で再度折れ曲がってc軸方向へと伝播する可能性が低くなり、形成されたGa-N結晶膜中で貫通転位として残存することになる。

【0163】以上の原理から、主としてA転位が減少し

ただけ、Ga-N結晶膜中の全貫通転位密度が増加かつ全貫通転位密度に対するB転位の存在比率は増加することになる。

【0164】<マスク表面の清浄化処理>マスク表面の表面張力 γ_m を低下させる方法として、マスクを形成した後に、マスクの表面を清浄化する方法が挙げられる。マスク表面を清浄化する方法としては、バックフロー・フッ素等を用いたウェットエッチング、ラジカルオゾン・ビームやイオンビームを用いた物理的・化学的エッチング等のドライエッチング、オゾン照射、紫外線照射、還元性雰囲気下での熱処理などが挙げられる。また、これらの処理を組み合わせて行うこともよい。

【0165】還元性雰囲気下での熱処理としては、例えば水素雰囲気下で400℃〜800℃程度に加熱することにより行われる。フッ素等によるレジスト剥離などフォトレジスト工程においてマスク表面に付着した成化物等からなる不純物化合物は、この加熱還元処理によって還元され、揮発性の高い元素あるいは化合物に変換され、マスク表面から除去される。

【0166】上記清浄化処理の中でも特に、表面を一定量エッチングして新しい清浄面を露出させる処理を行うことが好ましく、そのような処理としてはエッチング処理が好ましい。表面を一定量エッチング除去する際、そのエッチング除去量は、表面が1〜500nm除去することが好ましく、10〜200nm除去することがより好ましい。

【0167】このような清浄化処理を行うことによつて、マスク形成の際に発生したマスク表面に付着した不純物を除去することができ、その結果、マスク表面の表面張力 γ_m 、すなわち表面張力 γ_m を低下させることができる。このような効果は、マスクをフォトソングラフを用いて形成した場合に顕著に現れる。上記方法によれば、フォトソングラフ工程におけるSiO₂等のマスク材料の残渣や、レジスト材料の残渣、これらの残渣等から形成される不純物をほぼ完全に除去することができ

【0168】また、これらの清浄化処理の前処理として、エチルメチルケトンベンゾエタノール、メタノール等の有機溶剤を用いた溶解処理を行うこともよい。さらにこの溶解処理の際に超音波洗浄を行うこともよい。また、酸処理や還元剤による表面汚染物の除去処理を行うこともよい。また、水またはガス吹き付けによる高圧フローを行うこともできる。これらの前処理の際、適宜、純水による水洗を行うことが好ましい。

【0169】以上は、マスク材料としてSiO₂を用いた場合の表面清浄化処理について説明したが、マスクはSiO₂に限られるものではなく、SiN_x、Si₃N₄、W等の他のマスク材料を用いた場合でもマスクの表面エネルギー、すなわち表面張力を低減することにより同様な効果が得られる。

【10170】<ウエーハからの異質基板の除去>得られ、
たウエーハを用いて、葉子形成を行なう際、ウエーハからサ
ラファイア等の異質基板を取り去ったかたにエピタキシャル
成長を行なえば、前記の反りにとて問題はいすべし回避
される。すなわち、ウエーハを部分化するこゝとなき露光
その他の葉子形成プロセスを行うことができる、弊問も容
易に行うことができる、さらに表面（異質基板側の面）に
構造の形成もできる。かつ、ダブルベアへのロウ
造（DH構造）等の葉子構造の形成のためのエピタキ
シャル成長時のホルダへの設置の困難さや温度分布の発
生の問題も回避される。
【10171】更に大きい場合は、エピタキシャル成長
層、あるいは更にその上にDH構造等の葉子構造を形成
し、あるいは更にその上にDH構造等の葉子構造を形成

【0177】まず、CaN結晶側の表面（ウェーハ表面）を粘土状のいわゆるコンパウンドで保護する。次に、露出したサファイヤ基板（ウェーハ裏面）をサンドブラスト法によって研磨する。サンドブラスト法は良く知られていのように研磨中にジルコニア、アルミナ、炭化珪素などの粒子をノズルから高速で衝突させて磨くものである。

【0172】本発明のウェーハは、サファイア等の熱伝導特性に優れた材料を異種基板に用いた場合には後に形成されるデバイスとのヒートシンクとしてそのまま利用することが可能であり、反りの問題を考慮しても異種基板を製造しておくことが有利な場合もある。

【0173】しかし、大型ウェーハを用いたプロセスにおいては、反りの問題が大きいため、デバイス形成前に異種基板を除去することが好ましい。GaNに代表される窒素原子を含む元素とした光デバイス、とりわけ半導体レーザーの場合には発生する熱間や電圧配置における反り問題の解決には異種基板を除去することが必要である。

【1014】すなわち、本章中のIII元系窒化物半導体ウエーハーは、少なくとも異質基板についてはすべてを除去することが好ましい。その結果、一面にストライプ状の絶縁層を有するIII元系窒化物半導体ウエーハーが得られる。また、このストライプ状の絶縁層からなるマスクリングについては、残すことでデバイス形成プロセスでの目合わせに使うこともできるが、先に述べた裏面に電極を形成する点からは取り除いた方が好ましい。また、異質基板に下地結晶層を形成した場合はこの下地結晶層を除去することが好ましい。すなわち、異質基板とともにも、バッファ層があればそれも取り除き、さらにマスクリングを除去することがより好ましい。

【0175】なお、マスクを選択エッチング、例えばマスキング材がSiO₂の場合には希フッ酸等で取り除くと、ストライプ状の溝がウェーハの表面に残る。その結果、一主面にストライプ状の食刻パターンを配した111族元素窒化物半導体ウェーハが得られる。この食刻パターンの食刻深さは物半導体ウェーハによって形成されるため、このウェーハのストライプ方向が<11-2>又は<11-20>又は

ピタキシャル成長させた場合、成長温度から室温に降温する段階でサファイア基板にクラックが発生し、戻りが確認される。たとえクラックが発生しなくても寒剤に浸して温度を下げれば、容易にクラックが発生して戻りが確認される。

【0182】なお、サファイア基板のサンドブラスト研
磨はサファイア基板を完全に取り除くまで行ってもよい
が、サンドブラスト法によるGaN層への損傷をなるべく
避けるために10μm厚程度のサファイア基板を残し
ておくことがよい。

【0189】以上のようにして反りに解除されたウエーハは、GaN成長層（ウエーハ表面）に通常の靖用重しに互らに張り付けることができ、サファイヤ基板、下地結晶層、選択成長用成長層を常法により研削除去することができる。その結果、GaNエピタキシャル層のみからなるウエーハが得られる。実際には、選択成長用マスが露出した時点からウエーハ全体の大きさをモニタしながらGaNエピタキシャル層に至るまで靖用を行なった。

【0184】なお、このような研削の際、選択成長マス
クまで研削せず、マスクが露出した時点で研削を停止
し、マスクをエッチングで取り除いてもよい。マスク材
がSiO₂ならば希フッ酸ですぐに除去することができ
る。

【0185】また、後述するが、半導体レーザ等のデバイス
の作製のためには、マスキ近傍の領域は比較的に単位
密度が大きい。この領域を含む層領域（以下「高圧
領域」という。）を上記研蝕の線に除去することが、
好ましい。

【0186】また、GaNエピタキシャル層のみからなるウェーハの厚みとしては、200 μ m 程度以上あれば、後に述べるその上へのDH構造の形成や各種デバイス製プロセスに必要な強度が得られる。

【0187】青色半導体レーザの作製>次に、上記のようにして得られた1インチ直径のGaNエピタキシャル層のみからなるクウェーバ基板（以下「GaN基板」という。）として、半導体レーザ用DH構造形成のためにエピタキシャル成長を行い、青色半導体レーザを作製した一例を説明する。

【0188】Dは構造は種々のプロセスで形成可能であるが、ここではGaAs基板やInP基板等の導電性基板の上に形成された半導体レーザの製造プロセスとほぼ同様のプロセスを用いることができる。

【0189】図16に、GaN基板上に形成したDH構造を有する半導体レーザの低抵抗断面より見た構造断面図を示す。GaN基板201、およびケイ素添加n型Al_{0.05}Ga_{0.95}Nクラッド層202（厚さ0.5μm）、ケイ素添加n型GaIn光ガイド層203（厚さ0.1μm）、無添加In_{0.2}Ga_{0.8}N量子井層（厚さ30Å）と無添加In_{0.05}Ga_{0.95}N

ウェーハの中央部1cm直徑内から開削したもので共振器となる開削面に隣接するものを識別したものである。しかし、ウェーハ間で開削のパラメータに特徴があり、これが2つに分類できることが判明した。開削のパラメータの少ないものをA群のウェーハ、開削にややバラツキがあるものをB群のウェーハとして以下説明する。

[0194] A群のウェーハでは各ウェーハにおいて、開削のバツキは10パーセント内外であり、かつ最も大きい開削のものでもウェーハ内平均値の120パーセントを超えないことが見つけられた。B群のウェーハにおいては開削のパラメータは、A群のウェーハ内平均値であることには変わりがないが、特徴はA群のウェーハ内平均値の1.5倍以上のものが10ないし20個に1つ程度の割合で生じることである。

[0195] A群ウェーハとB群ウェーハの差違については詳しく調べたが、それによっても開削に特別な差違は見られなかった。そこで、D群ウェーハの開削は成長後のウェーハについて断面検査を調べた。この結果、A群ウェーハではGaN基板ウェーハ全断面にわたって低転位帯となっていたのに対し、B群ウェーハではGaN基板ウェーハ裏面付近に高転位帯が存在していることが解った。

[0196] 高転位帯がどのようにD群ウェーハにウェーハに形成し、さらにウェーハ開削に影響するかにについては現状ではよく解らない。しかし、以下に述べる理由がその原因だと考えられる。すなわち、前記したようにGaN基板ウェーハに高転位帯が存在した場合には、D群ウェーハウェーハ成長後のプロセスにおける高温加熱時に高転位帯で転位が反応したり、高転位帯でウェーハ面と水平に折れ曲がった刃状転位が再び、層厚方向に折れ曲がってD群ウェーハに到達するためと考えられる。10ないし20個に1つの割合で開削の大きなものがでる理由は図9からも予想されることであるが、トリアゾール成長マスクの周期で転位密度の変化がGaN基板ウェーハの高転位密度帯を含む初期成長層には存在し、この周期変化に応じた特に高転位の領域から延びた転位帯が電流誘起型トリアゾール成長領域に到達した場合に生じると考えられる。

[0197] 従って、製造歩留まりや特性検査工数を考えた場合には高転位密度帯を完全に除去したGaN基板を用意してD群ウェーハ成長を行うことが好ましい。すなわち、半導体レーザの作製に用いるGaN基板としては、サファイア基板、下地結晶層、マスク、マスク近傍の高転位密度帯まですべて取り除いたものが好ましい。ただし、レーザ構造の形成のためのエピタキシャル成長の際には、GaN基板に過度の厚みが要求されることを考慮することが必要である。

[0198] 以上、サファイア基板に成長したGaNウェーハを基板に用いて作製したレーザの特性について述べたが、サファイア基板上に成長する際にA1を添加

[0202] 以上、半導体レーザのDH構造が平坦である場合について説明した。しかし、DH構造を有する半導体レーザの製造方法には、水平極モードの制御を行うために、DH構造の形成のためのエピタキシャル成長前に基板表面を加工して予め電圧注入領域となる部分に溝を彫り込む等の技術がある。このような技術においても本発明のGaN基板等の111族元素窒化物半導体ウェーハは問題なく適用可能である。

[0203] 本発明の111族元素窒化物半導体ウェーハは、電圧効果トランジスタ等の電子輸送デバイスに適用品であり、電子の移動度が改善されたり、電圧等の制御を用いてより信頼性が向上する等の効果が得られる。この電子の移動度の改善は、A転位がもたらす小規模転位の転位が減少したためと考えられる。また、電圧の信頼性の改善は、半導体レーザにもいえるが、転位が減少した結果、電圧金具の転位帯（特にA転位）に起因する異常転位が減少したためと考えられる。このように、本発明のウェーハは、高集積化された各種半導体装置に適用可能であり、111族元素窒化物半導体の応用分野の一つとして期待されている。自動車エンジン等の発熱装置の近くに搭載しても動作可能な高信頼動作・高性能半導体装置の実現にも大きく寄与するものである。

[0204] 【実施例1】次に本発明の実施例について図面を参照して説明する。

[0205] 【実施例1】本発明の実施例について図1を参照して説明する。本実施例では、基板として、(0001)面サファイア(A1₂O₃)基板1上に厚さ1μmのGaN膜(下地結晶層)2をあらかじめ形成した基板を用いた。この下地結晶層の成長にはMOCVD法を用いた。まずサファイアを450℃に加熱して、Ga原料のトリメチルガリウム(TMG: (CH₃)₃Ga)とアンモニア(NH₃)を供給して、400Åの厚さのGaNを成長した。その後、温度を1000℃以上に昇らせてGaNを成長させた。このGaN膜2表面にSiO₂膜を形成し、フォトリソグラフィ法とウェットエッチングでストライプ状のマスク4を形成し、成長領域3を分離・形成した。成長領域3及びマスク4は、それぞれ幅5μm及び2μmのストライプ状とした。ストライプ方向は<11-20>方向とした(図1(a))。

[0206] 成長領域3に成長するGaN結晶は、Ga原料にガリウム(Ga)と塩化水素(HCl)の反応生成物である塩化ガリウム(GaCl)とN原料にアンモニア(NH₃)ガスを混合したハイドロVPE法により成長させた。GaClは、金属GaとHClを800℃で反応させた反応管上流部で反応させて得た。基板を成長装置にセットし、水素雰囲気中で成長温度1000℃に昇温する。成長温度が安定してから、HCl流量を20cc/毎分供給し、NH₃流量1000cc/毎分

で5分間供給することで、成長領域3にGaN結晶の11-1011面からなるサファイアを成長させた(図1(b))。さらに、20分間成長したエピタキシャル成長を続け、マスク4を覆うまでサファイア6を成長させた(図1(c))。

[0207] エピタキシャル成長を続けることにより、サファイア6の成長を止め、(図1(d))、最終的には、5時間の成長で200μm程度の平坦な表面を有するGaN膜を形成させた(図1(e))。GaN結晶層5を形成後、アンモニアガスを供給しながら、室温で冷却し成長装置より取り出した。

[0208] 本実施例によって形成されたGaN膜5には、サファイア基板1と格子定数や熱膨張係数が違ってもかわらずクラックが入っていないことが確認された。しかも、印刷成長を行ったGaN結晶膜には、欠陥が非常に少なく、転位密度は10⁷/cm²程度であった。なお、転位密度は、透過電子顕微鏡を用い、膜表面付近の平面視野によって計測した。

[0209] 本実施例で成長したGaN結晶膜は欠陥が非常に少なく、この上にレーザ、FET、HBTなどの高品質なデバイス構造を成長させることで、デバイス特性を向上させることが可能となる。

[0210] 【実施例2】本実施例について図1を参照して説明する。図11は、本発明のGaN結晶膜上にGaN系半導体レーザを製造する方法を説明するための概略工程断面図である。

[0211] (0001)面のサファイア基板1上に、実施例1と同様にMOCVD法で厚さ1μmのGaN膜2を形成した。このGaN膜2上にSiO₂膜を形成し、実施例1と同様にフォトリソグラフィ法とウェットエッチングでストライプ状のマスク4を形成し、成長領域3を分離・形成した。成長領域3及びマスク4は、それぞれ幅5μm及び2μmのストライプ状とした。ストライプ方向は<11-20>方向から10度傾けて形成した(図11(a))。

[0212] 成長領域3に成長するGaN結晶は、上記の実施例1と同様にGa原料にガリウム(Ga)と塩化水素(HCl)の反応生成物である塩化ガリウム(GaCl)とN原料にアンモニア(NH₃)ガスを混合したハイドロVPE法を用いた。基板を成長装置にセットし、水素雰囲気中で成長温度1000℃に昇温する。650℃の温度から基板をNH₃ガス雰囲気にする。成長温度が安定してから、HCl流量を40cc/毎分供給し、NH₃流量1000cc/毎分、およびシラン(SiH₄)流量0.01cc/毎分、150分間の成長を経て、実施例1で説明した図1(a)から(c)の成長過程を経て、マスク4を埋め込んだ厚さ200μmのn型GaN結晶膜5を形成する(図11(b))。n型GaN結晶膜5を形成後、NH₃ガスを等温で常温で冷却し、成長装置より取り出す。GaN結晶膜5

は、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上のキャリア濃度であった。

【0213】次に、GaN系半導体レーザ構造の作製には、有機金属化学気相成長法(MOVPE)を用いて作製した。

【0214】GaN膜65を形成後、MOCVD装置にセットし、水素雰囲気中で成長温度1050℃に昇温する。650℃の温度からNH₃ガス雰囲気にする。Siを添加した1μmの厚さのn型GaN層66、Siを添加した0.4μmの厚さのn型Al_{0.15}Ga_{0.85}Nクラッド層67、Siを添加した0.1μmの厚さのn型GaN光ガイド層68、2.5nmの厚さのp型GaN光ガイド層69、2.5nmの厚さのp型Al_{0.15}GaN光ガイド層70、Mgを添加した0.1μmの厚さのp型GaN光ガイド層71、Mgを添加した0.4μmの厚さのp型Al_{0.15}GaN光ガイド層72、Mgを添加した0.5μmの厚さのp型Al_{0.15}GaN光ガイド層73を順次形成しレーザ構造を作製した。

【0215】次に、レーザ構造が形成されたサブファイバ基板を研削機にセットし、サブファイバ基板1、GaN膜2、SiO₂マスク4、及びGaN結晶膜65の50μmを研削してGaN結晶膜65を露出させた。

【0216】露出したGaN結晶膜65面には、チタン(Ti)-アルミ(Al)のn型電極74を形成し、p型のGaN層73上にはニッケル(Ni)-金(Au)のp型電極75を形成した(図11(d))。

【0217】なお、本実施例では、サブファイバ基板1、GaN結晶膜2、SiO₂マスク4及びGaN結晶膜65の一部を研削により除去してn型の電極を形成したが、研削を行わずにドライエッチングによりn型GaN層66または65まで除去してn型電極を形成し、共振器ミラー一面を形成してもよい。

【0218】本発明の実施例について図1【0218】(実施例3)本発明の実施例では、基板として、(0001)面サブファイバ(AI₂O₃)基板1上に膜厚1μmのGaN膜2(下地結晶膜)をあらかじめ形成した基板を用いた。まずサブファイバを450℃に加熱して、GaN原料のトリメチルガリウム(TMGa)(CH₃)₃Ga a)とアンモニア(NH₃)を供給して、400Åの厚

さのGaNを成長した。その後、温度を1000℃以上に昇させてGaNを成長させた。

【0219】このGaN膜2表面にSiO₂膜を形成し、次のようにしてマフォトリソグラフィとウェットエッチングでストライプ状のマスク4を形成した。まず、GaN膜2表面に形成したSiO₂膜上にマフォトリソレジスト(感光性レジスト)を付与してレジストパターンを形成する。次に、このレジストパターンをマスクとして、ストライプ状のマスク4を形成する。続いて、ストライプ状のマスク4をマスクとして、下のSiO₂膜をウェットエッチングを行い、下のSiO₂膜を露出させる。このウェットエッチングの後、不要になったレジストパターンを剥離する。

【0220】このように方法によって、サブファイバ基板1上に成長領域3を分離・形成した。成長領域3及びピンクラ4は、それぞれ幅5μm及び2μmのストライプ状とした。ストライプ方向は<11-20>方向とした(図1(a))。

【0221】上記のようにして調製されたマスク付基板1上に、次のような工程でストライプ状のSiO₂膜を形成した。

【0222】まず、エチルメチルケトン(EMK)とアンモニア(NH₃)を有機溶剤中に溶解して超音波洗浄を10分間以上行い、続いて超純水で10分間以上洗浄した。次に、80℃に加熱して超純水で10分間以上洗浄した。その後、パンプアード・フック酸(フッ化アンモニウム+フッ化水素)溶液に20秒〜25秒間浸してSiO₂マスク表面を1000Å程度エッチングした。続いて超純水で10分程度洗浄し、窒素気流中で乾燥を行った。その後、この基板を結晶成長装置の反応室にセットした。

【0223】成長領域3に成長するGaN結晶は、Ga原料にガリウム(Ga)と塩化水素(HCl)の反応生成物である塩化ガリウム(GaCl)とN原料のアンモニア(NH₃)ガスを用いるハイドライドVPP法により成長させた。基板を成長装置にセットし、水素雰囲気中で成長温度1000℃に昇温する。成長温度が安定してから、HCl流量を20cc/分毎で供給し、NH₃流量1000cc/分毎で5分間供給すること、成長領域3にGaN結晶(11-101)面からなるサブファイバを成長させた(図1(b))。さらに、20分間度エッチング成長させた(図1(c))。

【0224】エッチング成長を続けることによりサブファイバ構造を埋め込み(図1(d))、最終的には5時間の成長で200μm程度の平坦な表面を有するGaN膜を形成させた(図1(e))。GaN結晶膜5を

形成後、アンモニアガス供給しながら、常温まで冷却し成長装置より取り出した。

【0225】本実施例によって形成されたGaN膜5には、サブファイバ基板1と格子定数や熱膨張係数が違うにもかかわらずクラックが入っていないことが確認された。

【0226】また、この結晶の表面付近の層領域の転位をTEM解析したところ、c面に対して平行な変位ベクトルを持つ転位(A転位)の密度が大幅に低減し、転位の割合がその層領域においては全転位数に対して20%程度であり、c面に対して斜めに傾いた変位ベクトルを持つ転位(B転位)の割合が80%程度となった。さらに、その層領域の全転位密度は $1 \times 10^6 / \text{cm}^2$ 程度にまで減少していた。なお、転位密度は、透過電子顕微鏡を用い、膜表面付近の平面観察によって計測した。

【0227】本実施例で成長したGaN結晶膜は欠陥が非常に少なく、この上にレーザ、FET、HBTなどの高品質なデバイス構造を成長することで、デバイス特性を向上させることが可能となる。

【0228】なお、実施例においては本発明によるウェーハ上に結晶成長を行ってデバイスを作製したが、ウェーハそのものを素子の動作領域としたデバイスに対しても用いることができるというまでもない。

【0229】【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、GaN結晶等のIII族元素窒化物半導体と異種基板との熱膨張係数差や格子定数差によるエピタキシャル層でのクラックの発生が抑えられ、また、転位密度が低減され、転位による欠陥の発生が抑制され、高品質のGaN結晶膜等のIII族元素窒化物半導体ウェーハを提供することができる。また、本発明のGaN結晶膜等のIII族元素窒化物半導体ウェーハを用いれば、この上に高品質の半導体素子、例えばレーザ構造やトランジスタ構造を作製することができ、その特性が飛躍的に向上する。

【図面の簡単な説明】【図1】本発明のGaN結晶膜の形成方法を説明するための概略工程断面図である。

【図2】GaN結晶中の転位の基本構造の説明図である。

【図3】転位の周囲の格子面の状態を説明するための模式図である。

【図4】本発明のGaN結晶膜の転位構造を説明するための模式図である。

【図5】本発明のGaN結晶膜のマスク上領域の欠陥構造を教す断面のTEM写真である。

【図6】本発明のGaN結晶膜のマスク上領域の欠陥構造を教す断面のTEM写真である。

【図7】本発明のGaN結晶膜の欠陥構造を説明するための模式図である。

【図8】本発明のGaN結晶膜の欠陥構造を説明するための模式的断面図である。

【図9】GaN結晶膜表面に突き出した転位の密度(エピタキシャル密度)を、ストライプ方向に垂直方向の距離に対してプロットした図である。

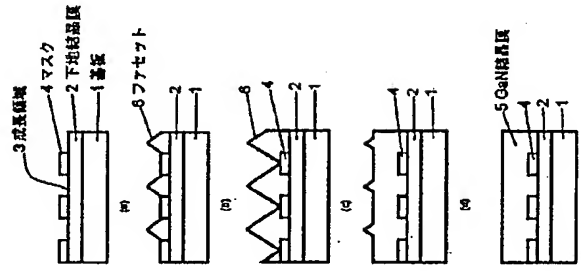
【図10】GaN結晶膜表面に突き出したエピタキシャル密度を、ストライプ方向に垂直方向の距離に対してプロットした図である。

【図11】本発明のGaN結晶膜上にGaN系半導体レーザ構造を形成するための模式的断面図である。

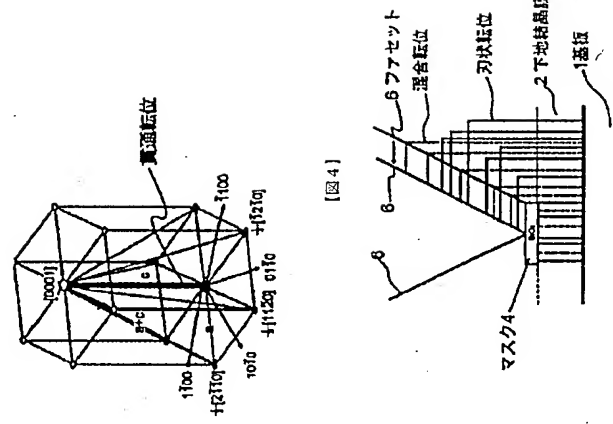
- 202 n型クラッド層
- 203 n型GaIn光ガイド層
- 204 多重量子井戸構造活性層
- 205 p型解離防止層
- 206 p型光ガイド層
- 207 p型クラッド層

- 208 p型コンタクト層
- 209 酸化硅素膜
- 210 p型電極
- 211 n型電極
- 212 レーザ光出力領域

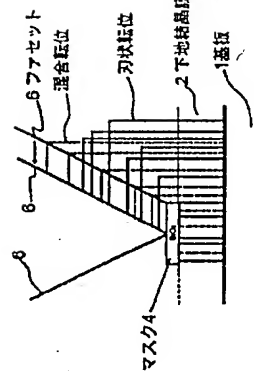
【図1】



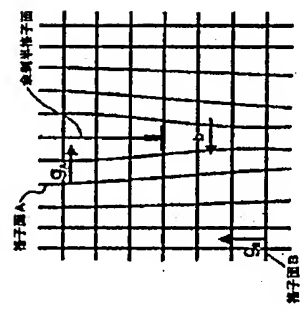
【図2】



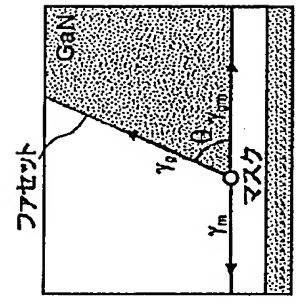
【図4】



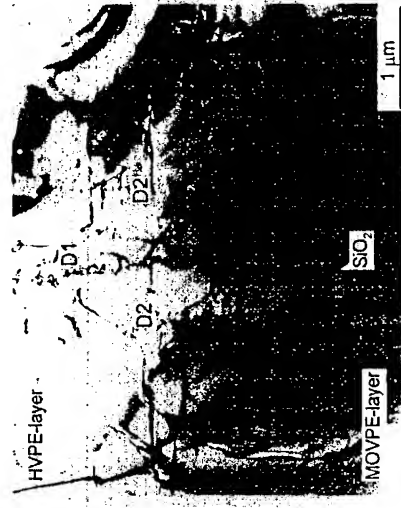
【図3】



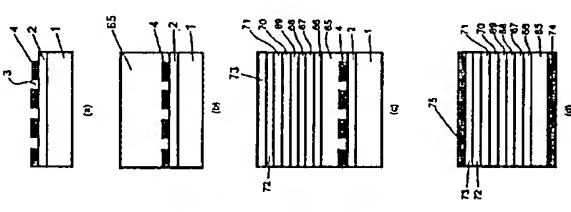
【図13】



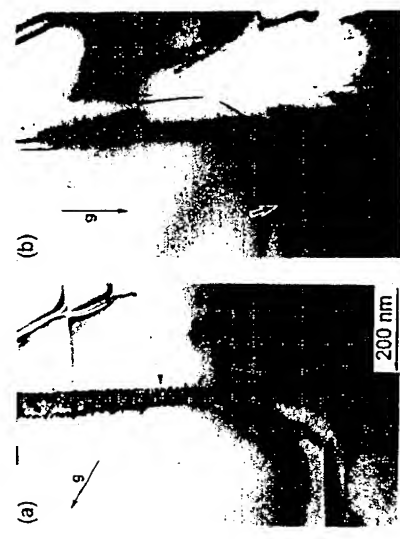
【図5】



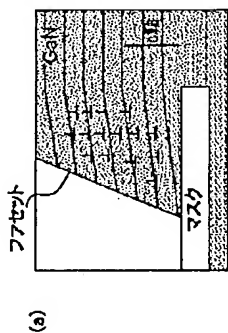
【図11】



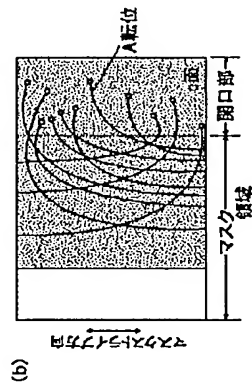
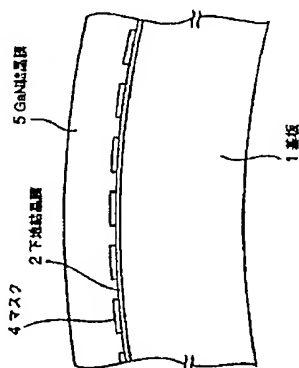
【図6】



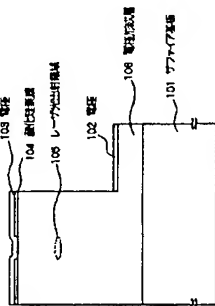
【図12】



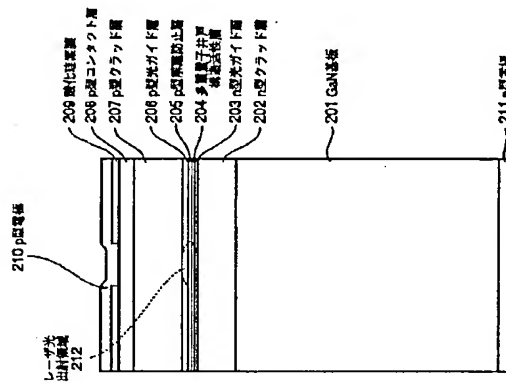
【図14】



【図15】

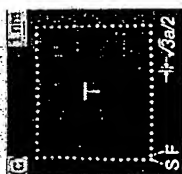
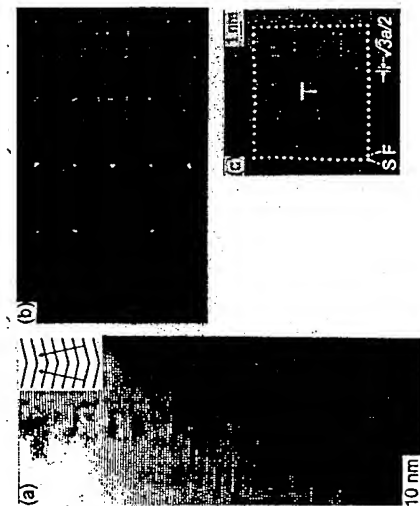


【図16】

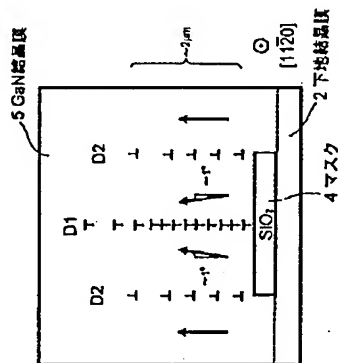


(c)

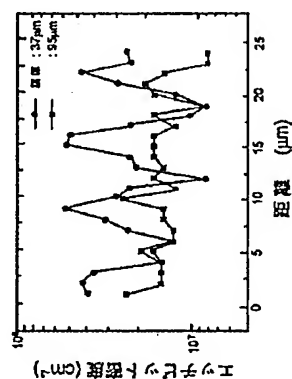
【図7】



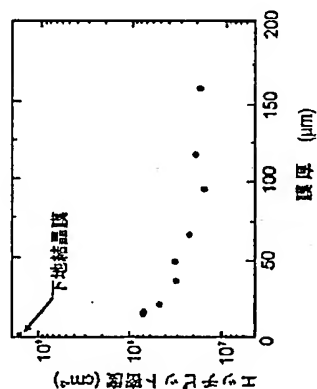
【図8】



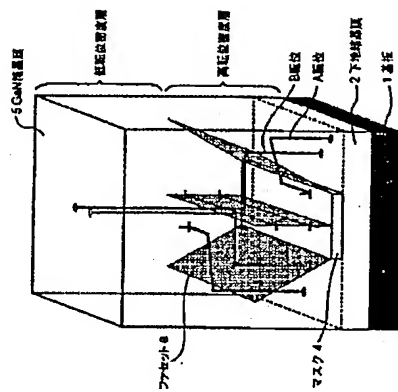
【図9】



【図10】



【図17】



フロントページの続き

- | | | | |
|---------|---------------------|--------------------------------|-------------------------------|
| (72)発明者 | 酒井 朗 | F ターム(参考) | 4G077 A03 BE15 DB01 EE02 EE07 |
| | 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株 | TC12 TC16 TK10 | |
| | 式会社内 | 5F045 AA01 AA04 AB14 AC03 AC08 | |
| (72)発明者 | 砂川 晴夫 | AC12 AC13 AD08 AD10 AD14 | |
| | 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株 | AF09 BB12 CA12 DA53 DA67 | |
| | 式会社内 | DB02 | |
| (72)発明者 | 水田 正志 | 5F073 AA45 AA74 CA07 CB05 DA05 | |
| | 東京都港区芝五丁目7番1号 日本電気株 | DA07 | |
| | 式会社内 | | |